



① BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

② **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 11 013 A 1**

⑤ Int. Cl.⁶:
C11 D 1/83
C 11 D 3/386
C 11 D 3/395
// (C11D 1/83,3:386,
3:395)

② Aktenzeichen: 196 11 013.0
② Anmeldetag: 21. 3. 96
④ Offenlegungstag: 25. 9. 97

DE 196 11 013 A 1

⑦ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦ Erfinder:
Burmeister, Katrin, 85586 Poing, DE; Pawelczyk,
Hubert, Dr., 40229 Düsseldorf, DE

⑤4 Festes Tensid- und Builder-haltiges Wasch- oder Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht oder Compound hierfür

⑤7 Es wird ein festes Tensid- und Builder-haltiges Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht oder Compound hierfür beansprucht, das als anionische Tenside 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonat und 10 Gew.-% bis 45 Gew.-% C₈-C₂₂-Alkylsulfat und als Builder-substanzen 10 Gew.-% bis 45 Gew.-% wasserlösliche Silikate und bis zu 30 Gew.-% Zeolith enthält. Das Mittel weist hervorragende Pulvereigenschaften, wie geringe Klebrigkeit und gute Löslichkeit, auf.

DE 196 11 013 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Die Erfindung betrifft ein festes Tensid- und Builder-haltiges Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht oder Compound hierfür, das als Builder wasserlösliches Silikat und Zeolith und als anionische Tenside C_9-C_{13} -Alkylbenzolsulfonate und C_8-C_{22} -Alkylsulfate enthält.

In der Praxis werden als anorganische Buildersubstanzen vor allem Zeolith, insbesondere Zeolith NaA und Zeolith P, und Alkalisilikate eingesetzt. Zur Reduzierung von Inkrustationen verwendet man beispielsweise Mischungen von Zeolith mit Alkalisilikaten und Alkalicarbonaten sowie organischen Gerüstsubstanzen, wie polymeren Carboxylaten.

Die europäische Patentanmeldung EP-A-0 291 869 beschreibt Gerüststoffkombinationen aus Zeolith, Aminoalkanpolyphosphonat und/oder polymerem Polycarboxylat sowie 1-Hydroxyethan-1,1-Diphosphonat (HEDP), wobei bestimmte Gewichtsverhältnisse der letzten drei Komponenten einen Synergismus bezüglich der Veränderung der Ausbildung von Faserinkrustationen zeigen.

Der Einsatz von kristallinen, schichtförmigen Natriumsilikaten als Gerüstsubstanz wird beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung EP-A-164 514 beschrieben, worin eine Gerüststoffkombination offenbart wird, die hauptsächlich kristalline Schichtsilikate der Formel $(1) NaMSi_xO_{2x+1} \cdot yH_2O$ enthält, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Diese Schichtsilikate können als Wasserenthärtungsmittel sowohl separat als auch in Wasch- und Reinigungsmitteln zusammen mit anderen Gerüststoffen wie Phosphaten, Zeolith, weiteren Silikaten, Phosphonaten und Polycarboxylaten eingesetzt werden.

So wird zum Beispiel in der europäischen Patentanmeldung EP-A 405 122 eine Builderkombination für ein Textilwaschmittel beschrieben, das ein Gemisch aus Zeolith und kristallinem Natriumschichtsilikat in einem Verhältnis von 4 : 1 bis 1 : 4 enthält.

Von Buildersystemen auf Basis von Zeolith, wie sie in den voranstehend genannten Druckschriften beschrieben werden, sind zwar keine ökologisch nachteiligen Wirkungen bekannt die modernen Haushaltswaschmaschinen benötigen aber pro Waschgang immer weniger Wasser, so daß die Gefahr besteht, daß sich die relativ schwerlöslichen Buildersysteme nicht vollständig auflösen und es zur Bildung von Inkrustationen kommen kann.

Neben dem Ca-Bindevermögen der Zeolithe nutzt man bei der Herstellung von Waschmitteln gleichzeitig ihre Saugfähigkeit, d. h. das Adsorptionsvermögen, indem sie als Trägermaterial für einige Tenside, z. B. nichtionische Tenside, dienen. Bei der Produktion, d. h. bei der Herstellung von sogenanntem Turmpulver, werden die Zeolithe als festes Material zugesetzt.

Der Austausch von Zeolith gegen wasserlösliche Substanzen, beispielsweise wasserlösliche Silikate, ist nicht ohne weiteres möglich. Werden beispielsweise in Produkten, die in größeren Mengen klebrige Substanzen, z. B. Alkylbenzolsulfonate, enthalten, Zeolithe durch die wasserlöslichen Silikate ersetzt, führt das zu einer erhöhten Klebrigkeit. Um die Klebrigkeit der Produkte zu verringern, können die Alkylbenzolsulfonate beispielsweise durch die Fettalkylsulfate ersetzt werden. Die Fettalkylsulfate haben jedoch den Nachteil, daß sie eine geringere Löslichkeit als die Alkylbenzolsulfonate haben und insbesondere die $C_{12}-C_{14}$ -Fettalkylsulfate sehr stark schäumen.

Der Austausch von Zeolith gegen wasserlösliche Substanzen führt auch bei der Herstellung über ein Sprühtrocknungsverfahren im sogenannten Sprühturm zu Problemen. Wie bereits beschrieben, ist Zeolith notwendig, um die Tenside im Sprühturm mitverarbeiten zu können. Beim Austausch von Zeolith gegen wasserlösliche Silikate wird dem Turmpulver Feststoff entzogen, so daß entsprechend geringere Mengen an Tensid eingearbeitet werden können. Die Tenside müssen dann teilweise als separate Zusatzkomponenten dem Waschmittel zugesetzt werden.

In der internationalen Patentanmeldung WO 93/15180 wird beispielsweise ein Verfahren zur Herstellung fester Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht und verbesserter Lösegeschwindigkeit beschrieben, worin feste und flüssige Waschmittelrohstoffe, insbesondere Aniontenside, Buildersubstanzen, Alkalisierungsmittel und flüssige Niotenside sowie gegebenenfalls Wasser oder wäßrige Lösungen der voranstehenden, unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung und gegebenenfalls Trocknung zusammengegeben werden, indem zunächst alle festen Bestandteile miteinander vermischt und anschließend die flüssigen Bestandteile hinzugegeben werden, wobei zur Verbesserung des Auflöseverhaltens ein Zusatzstoff aus der Gruppe der Fettalkylsulfate, Olefinsulfonate, alkylaromatischen Sulfonaten und Mischungen aus diesen nach dem Vermischen der festen Bestandteile in das Verfahren eingebracht wird. Als Buildersubstanzen kommen sowohl organische als auch anorganische Substanzen in Betracht, z. B. Zeolithe, Schichtsilikate, und polymere Polycarboxylate. Die beschriebenen Mittel enthalten bis 50 Gew.-% Zeolith.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein pulverförmiges Wasch- und Reinigungsmittel zur Verfügung zu stellen, das gut herstellbar ist und über eine gute Handhabbarkeit, d. h. gute Pulvereigenschaften, wie z. B. eine geringe Klebrigkeit und eine gute Löslichkeit, aufweist, wobei der Zeolith zumindest teilweise durch ein wasserlösliches Silikat ersetzt werden kann.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein festes Tensid- und Builder-haltiges Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht oder Compound hierfür, dadurch gekennzeichnet, daß es als anionische Tenside 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% C_9-C_{13} -Alkylbenzolsulfonate und 10 Gew.-% bis 50 Gew.-% C_8-C_{22} -Alkylsulfate und als Builder 10 Gew.-% bis 40 Gew.-% wasserlösliche Silikate und bis zu 30 Gew.-% Zeolith enthält.

Die hier angegebenen Mengenangaben in Gewichtsprozent beziehen sich jeweils auf das gesamte Mittel. Die Gesamtsumme der Inhaltstoffe addiert sich auf 100 Gew.-%.

Die erfindungsgemäß enthaltenen wasserlöslichen Alkalisilikate können amorph, röntgenamorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis $Na_2O : SiO_2$ von 1 : 1,8 bis 1 : 3,5. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit

amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der Formel (I) $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x} + 1 + y\text{H}_2\text{O}$ eingesetzt, in denen M für Natrium steht, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der Formel (I) sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO91/08171 beschrieben ist. Der Gehalt der Mittel an wasserlöslichen Alkalisilikaten beträgt vorzugsweise 10 Gew.-% bis 45 Gew.-% und insbesondere 10 Gew.-% bis 35 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz.

Als weitere Substanzen enthalten die erfindungsgemäßen Mittel C_8 — C_{22} -Alkylsulfate, die vorzugsweise in einer Menge von 12 Gew.-% bis 30 Gew.-% im erfindungsgemäßen Mittel enthalten sind.

Als C_8 — C_{22} -Alkylsulfate eignen sich insbesondere die Schwefelsäuremonoester der Fettalkohole, insbesondere der C_6 — C_{18} -Fettalkohole, wie Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der aus Kokosöl, Palm- und Palmkernöl gewonnenen Fettalkoholgemische, die zusätzlich noch Anteile an ungesättigten Alkoholen, z. B. an Oleylalkohol, enthalten können. Bevorzugte Gemische sind solche, in denen der Anteil der Alkylreste zu 50 bis 70 Gew.-% auf C_{12} , zu 18 bis 30 Gew.-% auf C_{14} , zu 5 bis 15 Gew.-% auf C_{16} , unter 3 Gew.-% auf C_{10} und unter 10 Gew.-% auf C_{18} verteilt sind.

Aus 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN® erhalten werden können, sind geeignete Alkylsulfate.

Es wurde festgestellt, daß die Löslichkeit der Alkylsulfate erheblich verbessert werden kann, wenn das Mittel geringe Mengen C_9 — C_{13} -Alkylbenzolsulfonate enthält. Die Alkylbenzolsulfonate sind vorzugsweise in einer Menge von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-% im erfindungsgemäßen Mittel enthalten. Als Alkylbenzolsulfonate kommen vorzugsweise solche Schnitte in Betracht, die große Anteile C_{12} -Alkylbenzolsulfonat enthalten.

Die C_8 — C_{22} -Alkylsulfate und die C_9 — C_{13} -Alkylbenzolsulfonate liegen vorzugsweise in einem Gewichtsverhältnis von 20 : 1 bis 2 : 1, insbesondere von 10 : 1 bis 2 : 1, im erfindungsgemäßen Mittel vor.

Als weitere Inhaltsstoffe können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel weitere Gerüstsubstanzen und Tenside sowie andere, üblicherweise in derartigen Mitteln enthaltene Substanzen aufweisen.

Als fakultative Buildersubstanzen kann das erfindungsgemäße Mittel auch Zeolithe enthalten. Üblicherweise wird feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith. Geeignet sind beispielsweise Zeolith A, jedoch auch Zeolith X und Zeolith P sowie Mischungen aus A, X und/oder P, vorzugsweise Zeolith vom A-Typ in Waschmittelqualität, eingesetzt. Geeignet sind auch Gemische aus Zeolith NaA und NaX, wobei der Anteil des Zeoliths NaX in derartigen Gemischen zweckmäßigerweise unter 30% liegt. Sie weisen praktisch keine Teilchen größer als 30 μm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80% aus Teilchen einer Größe kleiner als 10 μm . Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 μm (Meßmethode: Frauenhofer-Beugung; Mittelwert der Volumenverteilung), bevorzugt zwischen 1,5 und 4,5 μm , insbesondere zwischen 2,0 und 4,0 μm auf. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentanmeldung 24 12 837 bestimmt wird, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g. Der Zeolith weist im allgemeinen einen Wassergehalt von 17 bis 25 Gew.-% auf, vorzugsweise 18 bis 22, insbesondere 20 bis 22 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an feinteiligem, insbesondere kristallinem, hydratisiertem Zeolith beträgt vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz.

Als weitere Gerüststoffe können auch polymere Carboxylate bzw. polymere Carbonsäuren enthalten sein. Diese polymeren Carboxylate bzw. Carbonsäuren können im erfindungsgemäßen Waschmittel in einer Menge von 2 bis 15 Gew.-% vorliegen.

Geeignete polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Natriumsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 800 bis 150.000 (auf Säure bezogen). Geeignete copolymere Polycarboxylate sind insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 5.000 bis 200.000, vorzugsweise 10.000 bis 120.000 und insbesondere 50.000 bis 100.000.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden, wobei 20 bis 55 gew.-%ige wäßrige Lösungen bevorzugt sind.

Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 1 bis 12 Gew.-%, insbesondere 2 bis 10 Gew.-%.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Terpolymere, beispielsweise solche, die gemäß der DE-A-43 00 772 als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder gemäß der DE-C-42 21 381 als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zuckerderivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den Patentanmeldungen deutschen DE-A-43 03 320 und P 44 17 734.8 beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Weitere brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäure, Aminocarbonsäure, Nitritotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Als weitere anionische Tenside kann das erfindungsgemäße Mittel C₁₈-Alkylpolyglykoethersulfonate, C₆-C₁₈-Fettsäureestersulfonate, C₆-C₁₈-Fettalkylethersulfate, Olefinsulfonate, Glycerinethersulfonate, Glycerinethersulfate, Alkenylsulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglyceridsulfate, Sulfosuccinate, Sulfotriglyceride, Amidsäuren, C₆-C₁-Fettsäureamid-Ethersulfate, C₆-C₁₈-Alkyl(ether)carboxylate, Fettsäureisethionate, N-C₆-C₁₆-Acyl-Sarcosinate, N-C₆-C₁₈-Acyl-Tauride, C₆-C₁₈-Alkyloligoglycosidsulfate, C₆-C₁₈-Alkyl-Phosphate sowie deren Mischungen enthalten.

Ferner können in den erfindungsgemäßen Mitteln Seifen enthalten sein, wobei insbesondere gesättigte Fettsäureseifen, die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure oder Stearinsäure, sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z. B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische, geeignet sind.

Die weiteren Tenside und die Seifen können insgesamt in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, alleine oder in beliebigen Mischungen im erfindungsgemäßen Mittel vorliegen. Der Gesamtten-
sidgehalt liegt in den erfindungsgemäßen Mitteln vorzugsweise über 20 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Mittel kann auch nichtionische Tenside in einer Menge bis 25 Gew.-%, bevorzugt 2 Gew.-% bis 20 Gew.-% enthalten. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise flüssige, alkoxylierte, bevorzugt ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen (Alkylpolyglykoether) und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder in 2-Stellung methylverzweigt sein kann, bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen bevorzugt, z. B. aus Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol, die durchschnittlich 2 bis 8 EO-Einheiten pro Mol Alkohol haben können. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂-C₁₄-Alkohole mit 3 EO-Einheiten oder 7 EO-Einheiten, C₉-C₁₁-Alkohole mit 3 EO-Einheiten, 5 EO-Einheiten oder 7 EO-Einheiten und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂-C₁₄-Alkohol mit 3 EO-Einheiten und C₁₂-C₁₈-Alkohol mit 5 EO-Einheiten. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholalkoxylylate weisen eine eingengegte Homologenverteilung auf (Narrow Range Ethoxylates, NRE).

Als weitere nichtionische Tenside kann das erfindungsgemäße Mittel Alkylpolyglykoside, Fettsäurealkylester; Aminoxide sowie Polyhydroxyfettsäureamide enthalten.

Als weitere Komponenten können Strukturbrecher eingesetzt werden. Strukturbrecher werden üblicherweise eingesetzt, um die Verarbeitbarkeit der Mittel zu verbessern. Als Strukturbrecher eignen sich besonders ethoxylierte C₈-C₁₈-Fettalkohole mit 20 bis 45 EO, vorzugsweise Talgfettalkohole mit 30 und 40 EO, Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, Sulfate und/oder Disulfate von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, Sulfosuccinate und/oder Disulfosuccinate von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol oder Mischungen aus diesen. Die nichtionischen Tenside und die Strukturbrecher können in einem Verhältnis von nichtionischem Tensid zu Strukturbrecher von 1 : 1 bis 15 : 1 eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Waschmittel enthalten vorzugsweise Peroxybleichmittel und insbesondere Peroxybleichmittel in Kombination mit Bleichaktivatoren. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H₂O₂ liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat, das Natriumperboratmonohydrat und Natriumpercarbonat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Peroxyphosphate, Citratperhydrate sowie H₂O₂ liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperoxyazelaensäure oder Diperoxydodecandisäure. Die Waschmittel enthalten vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% Bleichmittel, wobei Natriumpercarbonat aus ökologischen Gründen bevorzugt eingesetzt wird.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden, die mit H₂O₂ organische Persäuren bilden. Beispiele hierfür sind N- oder O-Acyl-Verbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylenethyldiamin, acylierte Glykolorie, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Triazine, Urazole, Diketopiperazine, Sulfuramide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natriumisononanoxybenzolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose. Der Bleichaktivator kann in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen oder, gegebenenfalls unter Einsatz von Hilfsmitteln-, granuliert oder extrudiert/pelletiert worden sein und gewünschtenfalls weitere Zusatzstoffe, beispielsweise Farbstoff, enthalten. Vorzugsweise enthält ein derartiges Granulat über 70 Gew.-%, insbesondere von 90 Gew.-% bis 99 Gew.-%, Bleichaktivator. Vorzugsweise wird ein Bleichaktivator eingesetzt, der unter den Waschbedingungen Peressigsäure bildet. Unter diesen ist mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylenethyldiamin (TAED) mit mittleren Korngrößen von 0,01 bis 0,8 mm, wie es nach dem in der europäischen Patentschrift EP 037 026 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, und/oder granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), wie es nach dem in der deutschen Patentschrift DD 2 55 884 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, besonders bevorzugt. Es kann auch extrudiertes TAED eingesetzt werden, welches ≥ 70 Gew.-% TAED, 15 bis 25 Gew.-% C₁₂-18-Fettalkoholsulfat und 2 bis 6 Gew.-% Soda enthält. Der Gehalt an Bleichaktivatoren in den bleichmittelhaltigen Waschmitteln liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate oder Mischungen aus diesen; insbesondere Alkalicarbonat und Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis Na₂O : SiO₂ von 1 : 1 bis 1 : 4,5, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 3,5, eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.-%, vorteilhafterweise 5 und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt im allgemeinen

bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%.

Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen, deren Anteil je nach Zusammensetzung der Waschmittel 0,1 bis 5 Gew.-% beträgt, zählen Schauminhibitoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe. Es können auch Neutralsalze in einer Menge bis zu 20 Gew.-% enthalten sein, ihr Anteil ist bevorzugt ≤ 10 Gew.-%.

Ferner kann das Mittel zusätzliche Vergrauungsinhibitoren in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, enthalten. Als zusätzliche Vergrauungsinhibitoren sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise lösliche Stärkepräparate und z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon werden bevorzugt eingesetzt.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkenden Enzyme, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen und Cellulase, insbesondere jedoch Protease- und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-% betragen.

Als Stabilisatoren insbesondere für Persauerstoffverbindungen und Enzyme kommen die Salze, wie neutral reagierende Natriumsalze, von Polyphosphonsäuren, insbesondere von 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonsäure (DETPMP) oder Ethylendiamintetramethylenphosphonsäure in Betracht. Diese Verbindung wirken auch als wasserlösliche Komplexbildner. Die Phosphonate können in Mengen bis zu 1,5 Gew.-% eingesetzt werden, bevorzugt wird jedoch auf diese Zusätze verzichtet, so daß die erfindungsgemäßen Waschmittel einen rechnerischen Phosphorgehalt von 0% aufweisen.

Zusätzlich zu den mono- und polyfunktionellen Alkoholen können die Mittel weitere Enzymstabilisatoren enthalten. Beispielsweise können 0,5 bis 1 Gew.-% Natriumformiat eingesetzt werden. Möglich ist auch der Einsatz von Proteasen, die mit löslichen Calciumsalzen und einem Calciumgehalt von vorzugsweise etwa 1,2 Gew.-%, bezogen auf das Enzym, stabilisiert sind. Besonders vorteilhaft ist jedoch der Einsatz von Borverbindungen, beispielsweise von Borsäure, Boroxid, Borax und anderen Alkalimetallboraten.

Geeignete Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Mit Vorteil können auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet werden, z. B. solche aus Silikonöl, Paraffinöl oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

Die pulverförmigen Waschmittel können als optische Aufheller beispielsweise Derivate der Diaminostilben-disulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten, die sich gut in die Dispersion einarbeiten lassen. Der maximale Gehalt an Aufhellern in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt 0,5 Gew.-%, vorzugsweise werden Mengen von 0,02 bis 0,25 Gew.-% eingesetzt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Herstellung von Tensid- und Builder-haltigen Wasch- und Reinigungsmitteln, die 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% $C_9 - C_{13}$ -Alkylbenzolsulfonat und 10 Gew.-% bis 45 Gew.-% $C_8 - C_{22}$ -Alkylsulfat als anionische Tenside und 10 bis 45 Gew.-% wasserlösliche Silikate und 0 bis zu 25 Gew.-% Zeolith als Builder enthalten, worin ein Vorgemisch aus festen und flüssigen Waschmittelbestandteilen hergestellt wird und dieses Vorgemisch anschließend verpreßt wird.

Als flüssige Waschmittelbestandteile kommen insbesondere die flüssigen nichtionischen Tenside in Betracht.

Das Zusammenfügen der festen und flüssigen Waschmittelrohstoffe unter gleichzeitiger oder anschließender Formgebung und gewünschtenfalls Trocknung kann nach allen bekannten Verfahren, bei denen Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht, d. h. mit einem Schüttgewicht oberhalb 500 g/l, vorzugsweise oberhalb 600 g/l und insbesondere zwischen 700 und 1.000 g/l, hergestellt werden, durchgeführt werden. Beispiele für derartige bekannte und bevorzugte Verfahren sind Granulativverfahren, in denen entweder die festen Inhaltsstoffe eines Wasch- und Reinigungsmittels oder ein sprühgetrocknetes Wasch- und Reinigungsmittel oder eine Mischung aus sprühgetrockneten und nichtsprühgetrockneten Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln, gegebenenfalls einschließlich des Zusatzstoffes, in einem schnell laufenden Mischer kompaktiert und gleichzeitig in diesem Mischer oder im Anschluß daran in einer weiteren Vorrichtung, beispielsweise in einer Wirbelschicht mit den flüssigen Bestandteilen vermischt bzw. beaufschlagt wird.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können insbesondere Granulate und Tabletten erhalten werden.

Zur Herstellung von Granulaten ist ein Verfahren bevorzugt, worin zuerst ein Vorgemisch aus Waschmittelbestandteilen hergestellt wird. Dieses feste, bevorzugt homogene Vorgemisch, wird unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt. Der Strang wird direkt nach dem Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten. Die Anwendung des hohen Arbeitsdrucks bewirkt die Plastifizierung des Vorgemisches bei der Granulatbildung und

stellt die Schneidfähigkeit der frisch extrudierten Stränge sicher. Das Vermischungsprodukt besteht wenigstens anteilsweise aus festen, vorzugsweise feinteiligen üblichen Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln, denen gegebenenfalls flüssige Bestandteile zugemischt sind. Die festen Inhaltsstoffe können durch Sprühtrocknung gewonnene Turmpulver, aber auch Agglomerate, die jeweils gewählten Mischungsbestandteile als reine Stoffe, die im feinteiligen Zustand miteinander vermischt werden, sowie Mischungen aus diesen sein. Im Anschluß daran werden gegebenenfalls die flüssigen Inhaltsstoffe zugegeben und dann das erfindungsgemäß ausgewählte Plastifizier- und/oder Gleitmittel eingemischt. Als Plastifizier- und/oder Gleitmittel werden wäßrige Lösungen von polymeren Polycarboxylaten sowie hochkonzentrierte Aniontensidpasten und nichtionische Tenside bevorzugt. Zur ausführlichen Beschreibung des Verfahrens sowie der geeigneten Inhaltsstoffe des Vorgemisches und der geeigneten Plastifizier- und/oder Gleitmittels wird auf die Offenbarung der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 verwiesen.

In einer weiteren möglichen Ausführungsform dieses Verfahrens können die flüssigen Niotenside auch als flüssiger Bestandteil beziehungsweise als Plastifizier- und/oder Gleitmittel zu dem festen Vorgemisch zugegeben werden, oder sie sind eine Bestandteil einer festen Mischungskomponente des Vorgemisches, wobei diese feste Mischungskomponente aus einem Trägerbead bestehen kann, das mit der Lösung oder der Dispersion beaufschlagt wurde. Die Zugabe der flüssigen Komponente, das heißt nicht an ein Trägerbead gebunden, kann an jeder beliebigen Stelle des Verfahrens, zum Beispiel bei der Herstellung des Vorgemisches, aber auch bei der Verarbeitung des plastifizierten Vorgemisches, jedoch vor dem Durchtritt durch die Lochform (Lochdüsenplatte) erfolgen. Als Homogenisiervorrichtung können bevorzugt Kneter beliebiger Ausgestaltung, beispielsweise 2-Schnecken-Kneter gewählt werden. Der intensive Mischungsvorgang kann dabei bereits aus sich heraus zu einer gewünschten Temperatursteigerung führen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Vorgemisch 60 bis 70°C in der Regel nicht überschritten. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem 2-Schnecken-Kneter (Extruder) zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur temperiert, beispielsweise auf 40 bis 60°C aufgeheizt sind. Unter der Schereinwirkung der Extruder-Schnecken wird das Vorgemisch bei Drucken von 25 bis 200 bar plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise in kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser in der Lochdüsenplatte und die Strangschnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten mit Durchmessern im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis des abgeschlagenen primären Granulats liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von 1 : 1 bis etwa 3 : 1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische, feuchte Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohgranulat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmige oder wenigstens annähernd kugelförmige Granulatkörner erhalten werden können. Falls gewünscht oder erforderlich, können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, mit verwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten, beispielsweise in Rondiergeräten mit rotierender Bodenscheibe, erfolgen. Vorzugsweise werden die Granulate dann einem Trocknungsschritt, beispielsweise einem Wirbelschichttrockner, zugeführt.

Tabletten können beispielsweise derart hergestellt werden, daß man die Buildersubstanzen, insbesondere die wasserlöslichen Alkalisilikate und gegebenenfalls alle anderen Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen beispielsweise Exzenterpressen, hydraulischen Pressen oder Rundläuferpressen mit Preßdrücken im Bereich von 1 bis 300 bar, vorteilhafterweise im Bereich von etwa 5 bis 200 bar und insbesondere zwischen 10 und 150 bar verpreßt. Vorzugsweise erfolgt die Verpressung dabei ohne die Zugabe von Wasser. In einer bevorzugten Ausführungsform können die zur Verpressung vorgesehenen Vorgemische jedoch durch Vermischen der einzelnen Inhaltsstoffe, die wenigstens anteilsweise in vorkonfektionierter Form als granulares Compound vorliegen, hergestellt. Hierzu zählen beispielsweise walzenkompaktierte kristalline schichtförmige oder amorphe Natriumdiosilikate, die gegebenenfalls mit flüssigen bis wachsartigen Komponenten, beispielsweise nichtionischen Tensiden imprägniert wurden. Insbesondere wird hierdurch eine wasserfreie Vorkonfektionierung ermöglicht, welche besonders vorteilhaft ist. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit guter Bruchfestigkeit. Die Preßbedingungen sind im jeweiligen Fall üblicherweise auf die Einstellung der gewünschten Löslichkeit der Tablette bei gleichzeitig ausreichender Festigkeit bzw. Härte der Tablette zu optimieren. Dabei gilt in an sich bekannter Weise, daß höhere Preßdrücke eine Verminderung der Löslichkeit der Tablette bewirken. Bevorzugte Tabletten weisen eine Bruchfestigkeit von mindestens 55 N und insbesondere von mindestens 60 N auf. Es sind auch Tabletten mit Bruchfestigkeiten über 150 N möglich.

re von mindestens 60 N auf. Es sind auch Tabletten mit Bruchfestigkeiten über 150 N möglich. Als Raumform kommen praktisch alle sinnvollen handhabbaren Ausgestaltungsformen in Betracht, solange sie den Anforderung entsprechen, daß der Kontakt zur Tablettierapparatur während des Herstellungsprozesses relativ gering ist. Bevorzugt sind hierbei zylinderförmige Ausgestaltungen mit ovalem oder kreisförmigem Querschnitt der unten angegebenen Art. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 10 bis 120 g, insbesondere von 20 bis 100 g auf, wobei der Durchmesser der Tabletten üblicherweise kleiner als 100 mm ist. Bevorzugte Waschmittellabletten weisen einen Durchmesser von maximal 80 mm und insbesondere von 30 bis 80 mm auf. Es ist jedoch auch möglich und insbesondere auch im Hinblick auf verbesserte Löslichkeit bevorzugt, mehrere, also mindestens 2 Tabletten mit gleicher oder unterschiedlicher Zusammensetzung einzusetzen. Diese Tabletten besitzen vorzugsweise ein Gewicht von 10 bis 40 g, wobei Durchmesser von 20 bis

50 mm bevorzugt sind. Das Durchmesser/Höhe-Verhältnis der Tabletten soll dabei möglichst optimiert sein, daß eine möglichst geringe Abrasion an den vertikalen Wänden der Tablettierapparatur (hoher Durchmesser/geringe Höhe) mit einer ausreichenden Stabilität und einer nicht zu großen Oberfläche (kleiner Durchmesser/große Höhe) gewährleistet ist. Bevorzugte Durchmesser/Höhe-Verhältnisse der zylindrischen Preßlinge liegen bei etwa 0,5 : 1 bis 10 : 1, insbesondere bei 1 : 1 bis 8 : 1.

Zur Erreichung eines erhöhten Schüttgewichts ist es von Vorteil, die getrockneten Granulate gegebenenfalls noch einmal mit feinteiligen Trockenpulvern abzupudern. Beispiele für derartige Trockenpulver sind Zeolith-NaA-Pulver, aber auch gefällte oder pyrogene Kieselsäure, wie sie beispielsweise als Aerosil® oder Sipernat® (Produkte der Firma Degussa) im Handel erhältlich sind. Bevorzugt sind hierbei auch hochkonzentrierte, mindestens 90 Gew.-%ige Alkoholsulfat-Pulver, die im wesentlichen, d. h. zu mindestens 90% aus Teilchen mit einer Teilchengröße kleiner als 100 µm bestehen. Insbesondere sind Mischungen aus Zeolith und Alkoholsulfat-Pulver bevorzugt.

Die Wasch- und Reinigungsmittel können einheitlich aus Extrudaten hergestellt werden, welche die oben genannten Inhaltsstoffe aufweisen. Die fertigen Mittel können jedoch auch aus einem Gemisch mehrerer verschiedener Feststoffe, insbesondere mehrerer verschiedener Granulate, erhalten werden, von denen beispielsweise die erfindungsgemäßen pulverförmigen Wasch- und Reinigungsmittel den Hauptbestandteil bilden. So können beispielsweise das Bleichmittel, der Bleichaktivator, die Enzyme sowie Farb- und Duftstoffe nachträglich zu den Extrudaten zugemischt werden. Dabei ist es bevorzugt, daß das Bleichmittel, der Bleichaktivator und die Enzyme jeweils in kompakter granularer Form, beispielsweise als jeweils separat hergestellte Extrudate, die mittels eines Kneters der oben beschriebenen Ausgestaltung oder über eine Pellet-Pressen erhalten werden, einzusetzen.

Beispiele

In einem Chargenmischer, der mit einem Messerkopf-Zerkleinerer (Zerhacker) ausgerüstet war, wurde ein festes Vorgemisch aus den in der unten stehenden Tabelle aufgeführten festen Bestandteilen hergestellt.

Bei laufenden Mischwerkzeugen wurde dieses Gemisch mit C₁₂—C₁₈-Fettalkohol mit 7 EO versetzt. Anschließend wurde eine 30 gew.-%ige wäßrige Sokalan CP®-5-Lösung zudosiert.

Die Mischung wurde 2 Minuten homogenisiert und im Anschluß daran einem Zwei-Schnecken-Extruder zugeführt, dessen Gehäuse einschließlich des Extruder-Granulierkopfes auf 45°C temperiert war.

Unter der Schereinwirkung der Extruder-Schnecken wurde das Vorgemisch klassifiziert und anschließend bei einem Druck von 120 bar durch die Extruder-Lochdüsenplatten zu feinen Strängen mit einem Durchmesser von 1,2 mm extrudiert, welche nach dem Düsenaustritt mittels eines Abschlagmessers zu angenähert kugelförmigen Granulaten zerkleinert wurden. (Länge/Durchmesser-Verhältnis etwa 1, Heißabschlag). Das anfallende Produkt wurde etwa 1 Minute in einem handelsüblichen Rondiergerät vom Typ Marumerize® unter Zugabe geringer Mengen Zeolith NaA verrundet und anschließend bei einer Zulufttemperatur von 70°C im Wirbelschichttrockner bis zum Erreichen einer Ablufttemperatur von 53°C getrocknet. Die erhaltenen extrudierten und getrockneten Granulate besaßen die in Tabelle 1 wiedergegebenen Zusammensetzungen.

Tabelle 1

Zusammensetzung	Beispiel 1 (Vergl.)		Beispiel 2	
	Endprodukt 1	Vorgemisch 1	Endprodukt 2	Vorgemisch 2
C ₁₁ -C ₁₃ -Alkylbenzolsulfonat			1,00	1,19
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkoholsulfat	17,77	21,26	16,77	20,05
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol x 7 EO	3,55	4,24	3,55	4,24
optischer Aufheller	0,04	0,05	0,04	0,05
Parfüm	0,36		0,36	
Enzyme	1,56		1,56	
HEDP	0,51	0,61	0,51	0,61
Sokalan® CP5	5,00	5,98	5,00	5,98
Silikonentschäumergranulat	3,64		3,64	
C _{12/18} -Fettsäureseife	0,71	0,85	0,61	0,85
amorphes Natriumdisilikat	25,46	30,44	25,46	30,44
Zeolith	3,15		3,15	
Na-Perborat-Monohydrat	17,53	20,96	17,53	20,96
TAED	7,00		7,00	
Polyethylenglykol, MG 400	1,52	1,82	1,52	1,82
Natriumsulfat	1,71	0,85	1,76	0,91
Sonst. Salze	0,65	0,65	0,63	0,62
Wasser	9,38	12,03	9,36	12,03
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00
Tensidgehalt	21,32	25,50	21,32	25,49

Tabelle 2

Zusammensetzung	Beispiel 3(Vergleich)		Beispiel 4	
	Endprodukt 3	Vorgemisch 3	Endprodukt 4	Vorgemisch 4
C ₁₁ -C ₁₃ -Alkylbenzolsulfonat	2,00	2,41	3,00	3,62
Protease	0,68		0,68	
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkoholsulfat	15,77	19,00	14,77	17,86
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol x 7 EO	3,55	4,27	3,55	4,29
optischer Aufheller	0,04	0,05	0,04	0,05
Parfüm	0,36		0,36	
feinteilige Kieselsäure	0,24		0,24	
Enzyme	0,88		0,88	
HEDP	0,51	0,61	0,51	0,62
Sokalan® CP5	5,00	6,03	5,02	6,07
Silikonentschäumergranulat	3,64		3,64	
C ₁₆₋₁₈ -Fettsäureseife	0,71	0,85	0,71	0,86
amorphes Natriumdisilikat	25,46	30,67	25,46	30,78
Zeolith	3,15		3,15	
Na-Perborat-Monohydrat	17,53	21,12	17,53	21,20
TAED	7,00		7,00	
Polyethylenglykol, MG 400	1,52	1,83	1,52	1,84
Natriumsulfat	1,81	0,98	1,86	1,04
Sonst. Salze	0,60	0,59	0,57	0,56
Wasser	9,34	11,32	9,30	10,95
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00
Tensidgehalt	21,31	25,68	21,31	25,77

Tabelle 3

Zusammensetzung	Beispiel 5 (Vergleich)		Beispiel 6	
	Endprodukt 5	Vorgemisch 5	Endprodukt 6	Vorgemisch 6
C _{11/13} -Alkylbenzolsulfonat			3,00	4,64
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkoholsulfat	17,60	26,59	14,60	22,61
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol x 7 EO	3,51	5,30	3,511,50	5,442,32
Wasserglas A	25,20	38,08	25,20	39,03
Parfüm	0,36		0,36	
Aerosil 200	0,24		0,24	
Enzyme	1,81		2,06	
optischer Aufheller	0,54	0,82	0,54	0,82
Sokalan CP5	5,00	7,56	5,01	7,75
Silikonentschäumer	3,64		3,64	
C _{15/18} -Fettsäureseife	0,70	1,06	0,70	1,08
Zeolith	3,15		3,34	
Na-Percarbonat-Gran.	19,00		19,00	
TAED	7,00		7,00	
Polyethylenglykol, MG 400	1,50	2,27	1,50	2,32
Natriumsulfat	1,21	1,07	1,35	1,32
Sonst. Salze	0,65	0,81	0,76	1,01
Wasser	8,41	16,10	7,96	13,62
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00
Tensidgehalt	21,11	31,90	21,11	32,68

Tabelle 4

Zusammensetzung	Beispiel 7 (Vergleich)		Beispiel 8	
	Endprodukt 7	Vorgemisch 7	Endprodukt 8	Vorgemisch 8
C _{11/13} -Alkylbenzolsulfonat			3,00	4,61
Enzyme	1,80		1,80	
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkoholsulfat	17,60	27,11	14,60	22,47
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkohol x 7 EO	3,12	4,81	3,12	4,80
Wasserglas 2,0	12,00	18,49	12,00	18,47
optischer Aufheller	0,76	1,18	0,76	1,18
Parfüm	0,36		0,36	
Aerosil 200	0,24		0,24	
Sokalan CP5 ^(R)	5,00	7,71	5,00	7,70
Silikonentschäumer	3,64		3,64	
C _{16/18} -Fettsäureseife	0,70	1,08	0,70	1,08
Zeolith	17,31	22,18	17,31	22,16
Na-Percarbonat-Gran.	19,50		19,50	
TAED	7,00		7,00	
Polyethylenglykol, MG 400	1,50	2,31	1,50	2,31
Natriumsulfat	1,21	1,09	1,35	1,31
Sonst. Salze	0,65	0,83	0,57	0,70
Wasser	7,60	13,22	7,53	13,21
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00
Tensidgehalt	20,72	31,92	20,72	31,88

Tabelle 5

Zusammensetzung	Beispiel 9 (Vergleich)		Beispiel 10	
	Endprodukt 9	Vorgemisch 9	Endprodukt 10	Vorgemisch 10
C _{11/13} -Alkylbenzolsulfonat			4,50	6,92
Enzyme	1,56		1,56	
C ₁₂₋₁₈ -Fettalkoholsulfat	17,19	26,55	13,00	19,98
C _{12/18} -Fettalkohol x 5 EO und C _{12/14} -Fettalkohol x 3 EO im Verhältnis 3 : 1	2,91	4,49	2,96	4,55
optischer Aufheller	0,26	0,40	0,26	0,40
Parfüm	0,36		0,36	
HEDP	0,51		0,51	
Aerosil 200	0,76		0,76	0,88
Talgalkohol x 5 EO	0,56	0,86	0,57	5,37
Sokalan CP5 ⁽¹⁴⁾	3,72	5,74	3,49	
Silikonentschäumer	3,64		3,64	
C _{16/18} -Fettsäureseife	0,72	1,11	0,74	1,13
Wasserglas 2,0	1,44	2,23	1,47	2,25
Zeolith	28,69	39,52	29,16	40,06
Na-Percarbonat	18,50		18,90	
TAED	6,99		6,99	
Polyethylenglykol, MG 400	1,44	2,22	1,46	2,24
Natriumsulfat	1,19	1,07	1,42	1,42
Sonst. Salze	0,98	0,81	0,88	0,64
Wasser	8,58	15,00	7,37	14,16
Summe	100,00	100,00	100,00	100,00
Tensidgehalt	20,66	31,91	21,03	32,33

Die Löslichkeit der in den obigen Tabellen dargestellten Produkte wurden in einem Leitfähigkeitstest (die Zeit, bis 90% des Mittels gelöst waren, wurde bestimmt) sowie durch Bestimmung des Rückstandsverhaltens im simulierten Handwaschtest (L-Test) bestimmt.

1. Bestimmung des Löseverhaltens (Leitfähigkeitstest)

In einem 1-l-Gefäß wurden 500 ml demineralisiertes Wasser (20°C) eingefüllt, der Propellerrührer mit einer Drehzahl von 900 Umdrehungen pro Minute eingeschaltet und die Leitfähigkeitsmeßzelle eingetaucht. Danach wurden 5 g des Mittels zugegeben. Die Änderung der Leitfähigkeit wurde über einen Schreiber festgehalten. Die Messung erfolgte, bis kein Anstieg der Leitfähigkeit mehr feststellbar war. Die Zeit zum Erreichen der Leitfähigkeitskonstanz ist die Lösezeit des Mittels (100%). Die Lösezeit bei 90%iger Auflösung wurde rechnerisch ermittelt. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 6 aufgeführt.

2. Bestimmung des Rückstandsverhaltens im simulierten Handwaschtest (HW in %) (L-Test)

In einer Schüssel wurden 32 g des Mittels in 4 l Wasser (16°C) bei einer Temperatur von 30°C 15 Sekunden mit

der Hand vorgelöst. Dann wurde ein Strick-Pullover dreimal untergetaucht, gedrückt und um 90° gedreht. Nach einer Minute wurde der Pullover aus der Waschlauge genommen und ausgewrungen. Die Waschlauge wurde abdekantiert, die Rückstände auf ein Sieb überführt und bei 40°C getrocknet. Die Rückstände werden in Gew.-% angegeben. Die Versuchsergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 6 wiedergegeben.

Tabelle 6

Beispiel	90 % Lösezeit im Leitfähigkeitstest	L - Test (% Rückstand)
1 (Vgl.)	7 min 46 s	44
2	5 min 29 s	24
3	4 min 23 s	21
4	4 min 18 s	23
5 (Vgl.)	8 min 15 s	47
6	3 min 45 s	23
7 (Vgl.)	6 min 13 s	—
8	2 min 36 s	—
9 (Vgl.)	3 min 46 s	37
10	1 min 36 s	12

Aus den obigen Beispielen wird deutlich, daß sich die Löslichkeit der Mittel durch Zusatz von geringen Mengen Alkylbenzolsulfonat deutlich steigern läßt, wenn große Mengen an Alkylsulfaten enthalten sind.

Patentansprüche

1. Festes Tensid- und Builder-haltiges Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht oder Compound hierfür, **dadurch gekennzeichnet**, daß es als anionische Tenside 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% C_9-C_{13} -Alkylbenzolsulfonat und 10 Gew.-% bis 45 Gew.-% C_8-C_{22} -Alkylsulfat und als Buildersubstanzen 10 Gew.-% bis 45 Gew.-% wasserlösliche Silikate und bis zu 30 Gew.-% Zeolith enthält.
2. Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das C_9-C_{13} -Alkylbenzolsulfonat und C_8-C_{22} -Alkylsulfat in Mengenverhältnissen von 20 : 1 bis 2 : 1 vorliegen.
3. Wasch- und Reinigungsmittel nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlöslichen Silikate und das Zeolith in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 0,01 bis 1 : 1,5 vorliegen.
4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß nichtionische Tenside in einer Menge von 1 Gew.-% bis 25 Gew.-% enthalten sind.
5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 25 Gew.-% Bleichmittel enthalten sind.
6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Enzyme aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen oder deren Gemische in einer Menge von 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% in Form von Granulaten enthalten sind.
7. Verfahren zur Herstellung eines Festen Tensid- und Builder-haltigen Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht oder Compound hierfür, dadurch gekennzeichnet, daß es als anionische Tenside 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-% C_9-C_{13} -Alkylbenzolsulfonat und von 10 Gew.-% bis 45 Gew.-% C_8-C_{22} -Alkylsulfat und als Buildersubstanzen 10 Gew.-% bis 45 Gew.-% wasserlösliche Silikate und bis zu 30 Gew.-% Zeolith enthält, wobei die festen und flüssigen Waschmittelbestandteile zu einem homogenen Vorgemisch vermischt und anschließend verpreßt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt und der Strang direkt nach dem Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorgemisch zu Tabletten verpreßt wird.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als flüssige Waschmittelbestandteile nichtionische Tenside einsetzt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man Aniontenside in fester

oder flüssiger bis pa...r Form einsetzt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Schüttgewicht der Wasch- und Reinigungsmittel zwischen 600 und 1000 g/l einstellt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65